

10/526729

PCT/JP 03/11458

Rec'd

ST/PTO

04 MAR 2005

08.09.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月24日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-079260  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-079260]

出願人 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社  
Applicant(s):

REC'D 23 OCT 2003

WIPO

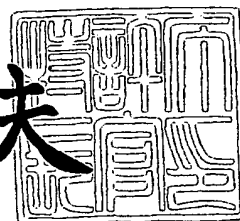
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P1796PR1

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08B 3/14

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内

【フリガナ】 オカワ タダシ

【氏名】 大川 直

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内

【フリガナ】 ハヤシ マサユキ

【氏名】 林 正之

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-265218

【出願日】 平成14年 9月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オルガノポリシロキサン変性多糖類およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと (B)水酸基を有する多糖類とのエステル化反応による、該オルガノポリシロキサンのハーフエステル基を介して該多糖類に結合していることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類。

【請求項 2】 (A)成分が、平均単位式：

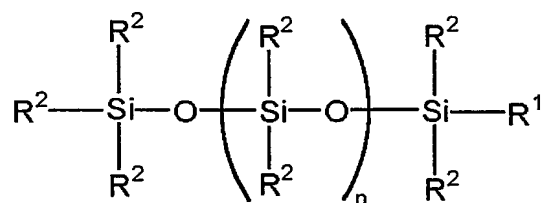
$$R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$$

{式中、 $R^1$ は無水カルボン酸残基であり、 $R^2$ は水素原子または一価炭化水素基（但し、 $R^2$ が全て水素原子になることはない。）であり、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ、 $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 3$ であり、かつ  $0 < a + b < 4$  を満たす数である。}

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

【請求項 3】 (A)成分が、一般式：

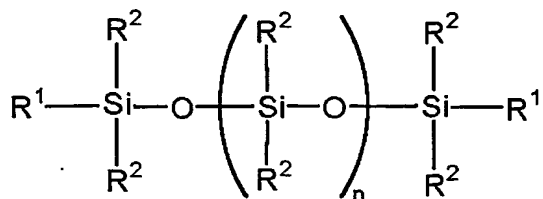
【化 1】



{式中、 $R^1$ は無水カルボン酸残基であり、 $R^2$ は水素原子または一価炭化水素基（但し、 $R^2$ が全て水素原子になることはない。）であり、 $n$ は 0 以上の整数である。}

で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：

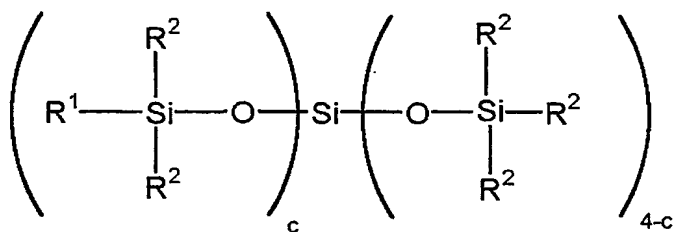
## 【化 2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および  $n$  は前記と同じである。)

で表されるオルガノポリシロキサン、または一般式：

## 【化 3】

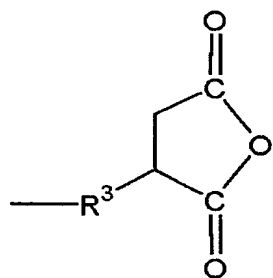


(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は前記と同じであり、 $c$  は 1～4 の整数である。)

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

【請求項 4】  $\text{R}^1$  が、一般式：

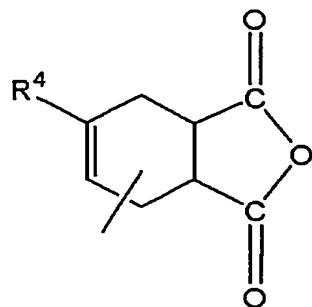
## 【化 4】



(式中、 $\text{R}^3$  は二価炭化水素基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：

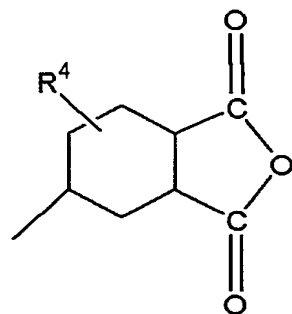
## 【化 5】



(式中、 $R^4$ は水素原子またはアルキル基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：

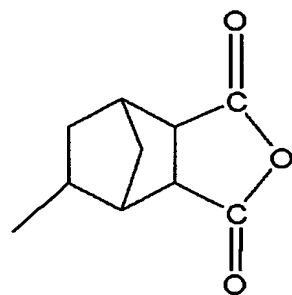
## 【化 6】



(式中、 $R^4$ は前記と同じである。)

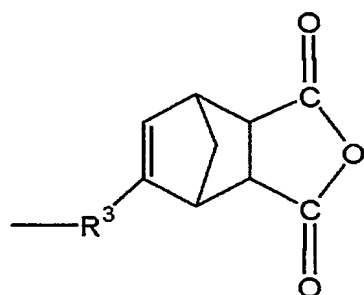
で表される無水カルボン酸残基、一般式：

## 【化 7】



で表される無水カルボン酸残基、または一般式：

## 【化 8】

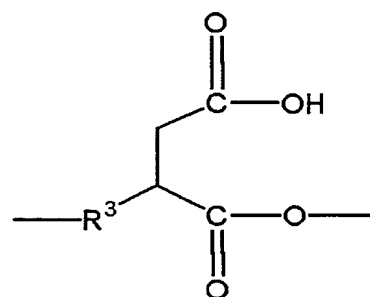


(式中、 $R^3$ は前記と同じである。)

で表される無水カルボン酸残基であることを特徴とする、請求項 2 または 3 記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

【請求項 5】 ハーフエステル基が、一般式：

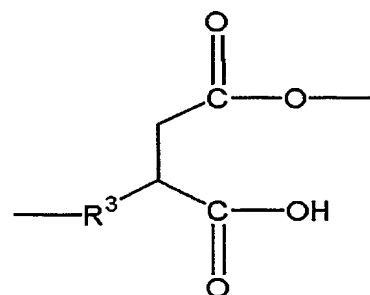
## 【化 9】



(式中、 $R^3$ は二価炭化水素基である。)

で表されるハーフエステル基、一般式：

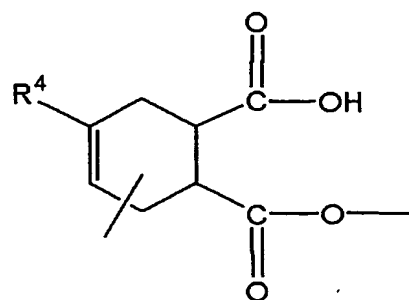
## 【化 10】



(式中、 $R^3$ は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基、一般式：

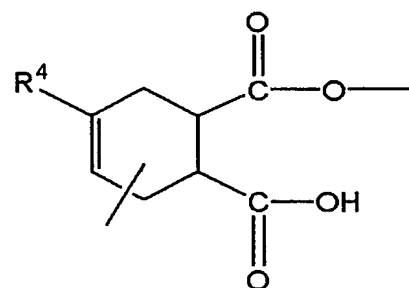
## 【化 1 1】



(式中、 $R^4$ は水素原子またはアルキル基である。)

で表されるハーフエステル基、一般式：

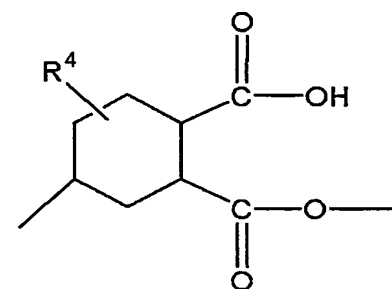
## 【化 1 2】



(式中、 $R^4$ は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基、一般式：

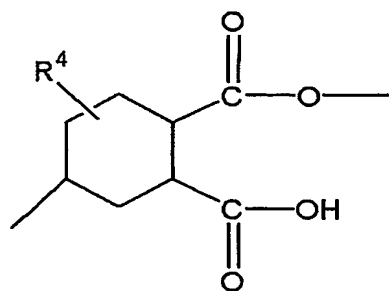
## 【化 1 3】



(式中、 $R^4$ は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基、一般式：

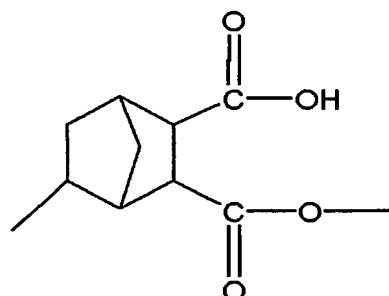
## 【化 14】



(式中、 $R^4$ は前記と同じである。)

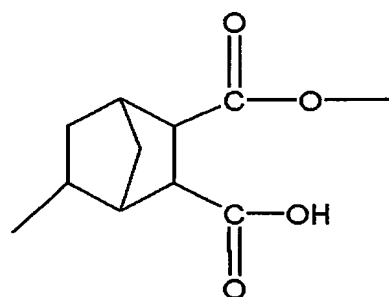
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 15】



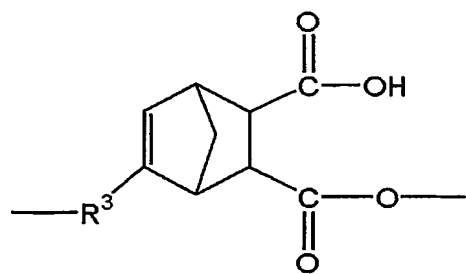
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 16】



で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 17】

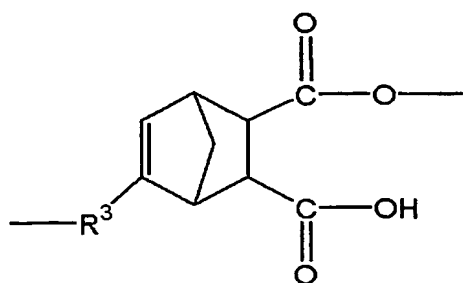


(式中、 $R^3$ は前記と同じである。)



で表されるハーフエステル基、または一般式：

【化 18】



(式中、 $R^3$ は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基であることを特徴とする、請求項1記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

【請求項6】 (B)成分が、木質系多糖類、植物粘着物、果肉根茎由来の多糖類、マメ科多糖類、海藻系多糖類、微生物系多糖類、動物由来の多糖類、またはこれらの多糖類誘導体であることを特徴とする、請求項1記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

【請求項7】 (A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと (B)水酸基を有する多糖類とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

【請求項8】 (A)成分が、平均単位式：

$$R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$$

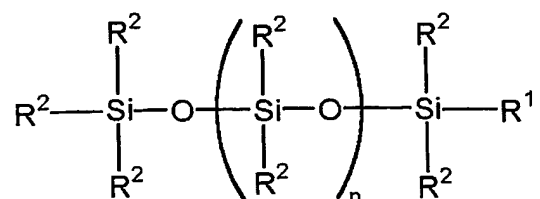
{式中、 $R^1$ は無水カルボン酸残基であり、 $R^2$ は水素原子または一価炭化水素基 (但し、 $R^2$ が全て水素原子になることはない。) であり、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ、

$0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 3$ であり、かつ  $0 < a + b < 4$  を満たす数である。}

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項7記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

【請求項9】 (A)成分が、一般式：

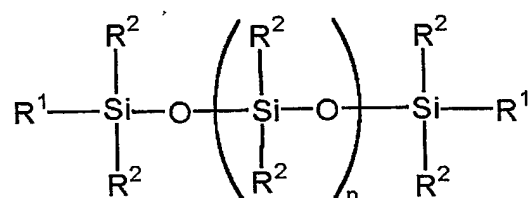
## 【化19】



（式中、 $\text{R}^1$ は無水カルボン酸残基であり、 $\text{R}^2$ は水素原子または一価炭化水素基（但し、 $\text{R}^2$ が全て水素原子になることはない。）であり、 $n$ は0以上の整数である。）

で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：

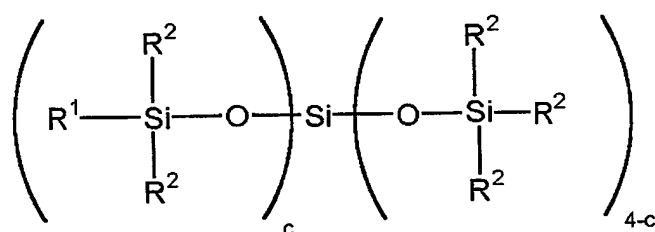
## 【化20】



（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および  $n$  は前記と同じである。）

で表されるオルガノポリシロキサン、または一般式：

## 【化21】

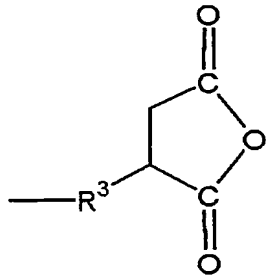


（式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は前記と同じであり、 $c$ は1～4の整数である。）

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項7記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

【請求項10】 （A）成分中の $\text{R}^1$ が、一般式：

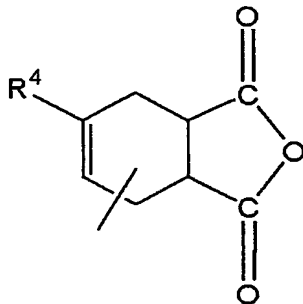
## 【化 2 2】



(式中、 $R^3$ は二価炭化水素基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：

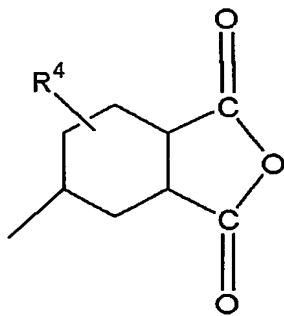
## 【化 2 3】



(式中、 $R^4$ は水素原子またはアルキル基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：

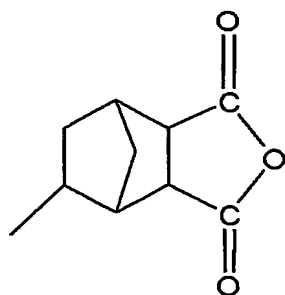
## 【化 2 4】



(式中、 $R^4$ は前記と同じである。)

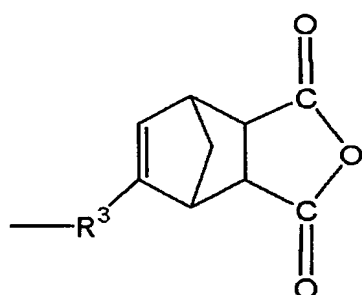
で表される無水カルボン酸残基、一般式：

## 【化 2 5】



で表される無水カルボン酸残基、または一般式：

## 【化 2 6】



(式中、R<sup>3</sup>は前記と同じである。)

で表される無水カルボン酸残基であることを特徴とする、請求項 8 または 9 記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

【請求項 11】 (B)成分が、木質系多糖類、植物粘着物、果肉根茎由来の多糖類、マメ科多糖類、海藻系多糖類、微生物系多糖類、動物由来の多糖類、またはこれらの多糖類誘導体であることを特徴とする、請求項 7 記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

【請求項 12】 (C)成分が、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、またはヘキサメチルホスホルトリアミドであることを特徴とする、請求項 7 記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、オルガノポリシロキサン変性多糖類およびその製造方法に関し、詳しくは、オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合して

いる新規な多糖類、および多糖類中に高い導入率でオルガノポリシロキサンを導入することができるオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

特開平7-70204号公報には、オルガノポリシロキサンを結合する多糖類が提案されており、その製造方法として、例えば、カチオン化セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、あるいはキトサンと分子鎖片末端グリシドキシプロピル基封鎖ジメチルポリシロキサンを反応させる方法が提案されている。また、特開平9-136901号公報には、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサンとセルロースまたはセルロース誘導体を反応させる方法が提案されており、特開平11-349601号公報には、カルボキシル基を含有し、有機溶媒に可溶性な多糖類誘導体と分子鎖片末端エポキシシクロヘキシルエチル基封鎖ジオルガノポリシロキサンを反応させる方法が提案されている。

### 【0003】

しかし、上記の方法では、オルガノポリシロキサンと多糖類との反応性が低いため、多糖類中へのオルガノポリシロキサンの導入率が低いという問題があり、また、その反応性を向上させるためには、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサン等の毒性のある化合物を使用しなければならないという問題があった。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサン等の毒性のある化合物を使用しなくても、オルガノポリシロキサンの導入率が高いオルガノポリシロキサン変性多糖類を製造する方法について検討した結果、非プロトン性極性溶媒の存在下、多糖類中の水酸基が無水カルボン酸残基含有オルガノポリシロキサンと容易にエステル化反応することを見出し、また、そのような多糖類が新規な化合物であることを見出し、本発明に到達した。

### 【0005】

すなわち、本発明の目的は、オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合している新規な多糖類、および多糖類中に高い導入率でオルガ

ノポリシロキサンを導入することができるオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、(A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とのエステル化反応による、該オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して該多糖類に結合していることを特徴とする。

#### 【0007】

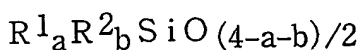
また、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法は、(A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させることを特徴とする。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

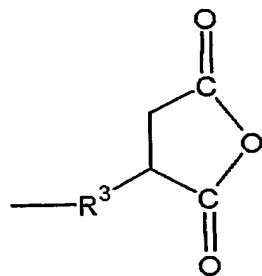
はじめに、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類について詳細に説明する。

本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合していることを特徴とするが、このオルガノポリシロキサンを導入するための(A)成分は、分子中に無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンであれば限定されず、具体的には、平均単位式：



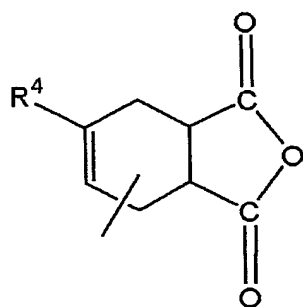
で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。上式中の $R^1$ は無水カルボン酸残基であり、具体的には、一般式：

【化 27】



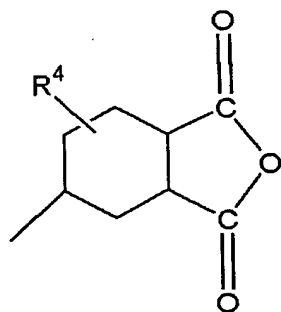
で表される無水カルボン酸残基、一般式：

【化 28】



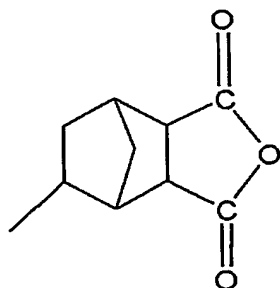
で表される無水カルボン酸残基、一般式：

【化 29】



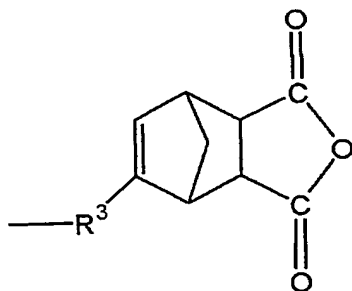
で表される無水カルボン酸残基、一般式：

【化 30】



で表される無水カルボン酸残基、一般式：

【化 3 1】



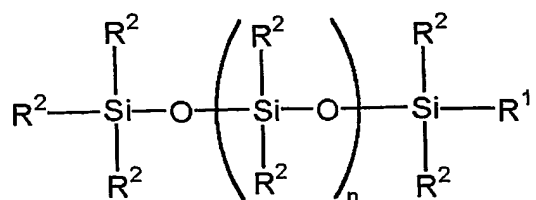
で表される無水カルボン酸残基が例示される。上記無水カルボン酸残基中の  $R^3$  は二価炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；フェニレン基、キシリレン基、トリレン基等のアリーレン基；メチレンフェニレン基、エチレンフェニレン基等のアルキレンアリーレン基が例示され、好ましくは、アルキレン基である。また、上記無水カルボン酸残基中の  $R^4$  は水素原子またはアルキル基であり、 $R^4$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示される。また、上式中の  $R^2$  は水素原子または一価炭化水素基であり、 $R^2$  の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。なお、上式中の  $R^2$  は水素原子または一価炭化水素基であるが、 $R^2$  が全て水素原子になることはない。また、上式中の  $a$ 、 $b$  はそれぞれ、 $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 3$  であり、かつ  $0 < a + b < 4$  を満たす数である。上式中、 $a + b$  は、好ましくは  $0.5 < a + b < 3$  を満たす数であり、特に好ましくは  $0.8 < a + b < 2.5$  を満たす数である。

【0009】

このような(A)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が例示され、好ましくは、直鎖状である。このようなオルガノポリシロキサンとしては、一般式：

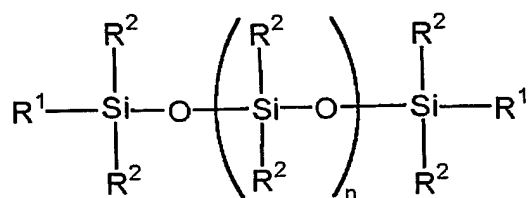


## 【化 3 2】



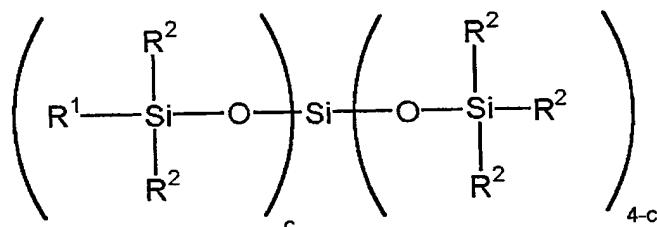
で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：

## 【化 3 3】



で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：

## 【化 3 4】



で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。上式中の  $\text{R}^1$  は無水カルボン酸残基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の  $\text{R}^2$  は水素原子または一価炭化水素基であり、 $\text{R}^2$  の一価炭化水素基としては前記と同様の基が例示される。なお、上式中の  $\text{R}^2$  は水素原子または一価炭化水素基であるが、 $\text{R}^2$  が全て水素原子になることはない。また、上式中の  $n$  は 0 以上の整数である。また、上式中の  $c$  は 1 ～ 4 の整数である。

## 【0010】

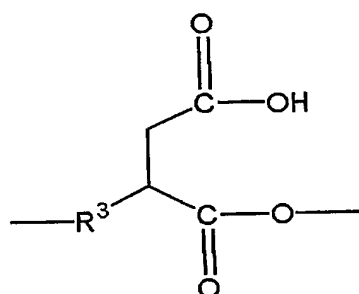
また、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類において、上記(A)成分とエステル化反応するための(B)成分は、分子中に水酸基を有する多糖類であれば限定されず、また、(B)成分中の水酸基の結合位置も限定されない。このような(B)成分としては、セルロース、ヘミセルロース等の木質系多糖類；アラビアガム、トラガントガム、トロロアオイ等の植物粘着物；ペクチン、でんぷん、こ

んにゃく、マンナン等の果肉根茎由来の多糖類；グアガム、ローカストビーンガム、タマリンドガム、クインスシードガム等のマメ科多糖類；カラギーナン、寒天等の海藻系多糖類；キサンタンガム、デキストラン、プルラン、レバン等の微生物系多糖類；キチン、ヒアルロン酸等の動物由来の多糖類；これらの多糖類の水酸基の一部をカルボキシメチル化、硫酸化、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド付加、アシル化、カチオン化、低分子化してなる多糖類誘導体が例示される。

### 【0011】

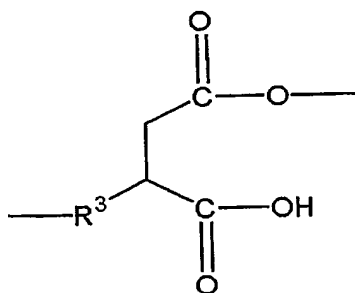
本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、上記(A)成分に由来するオルガノポリシロキサン残基がハーフエステル基を介して多糖類に結合しているが、このハーフエステル基としては、一般式：

### 【化35】



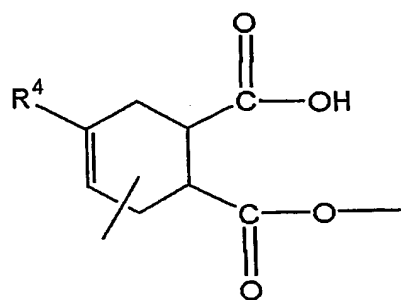
で表されるハーフエステル基、一般式：

### 【化36】



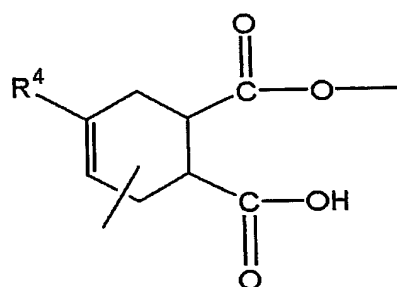
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 3 7】



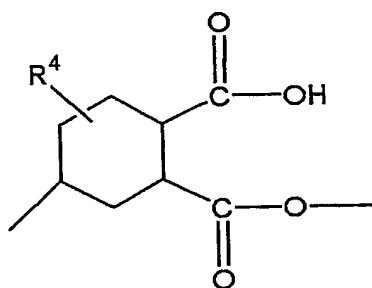
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 3 8】



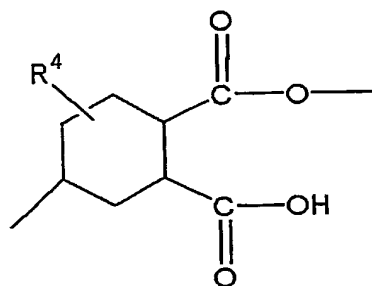
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 3 9】



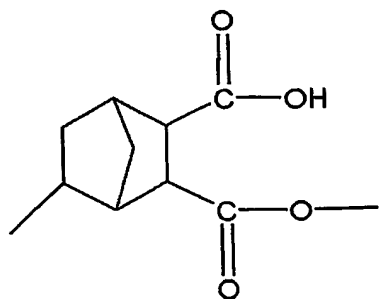
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 4 0】



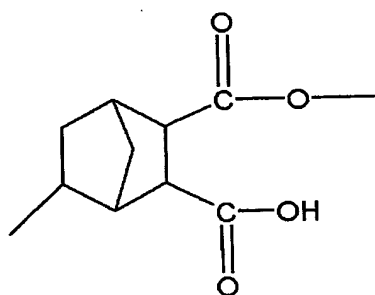
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 4 1】



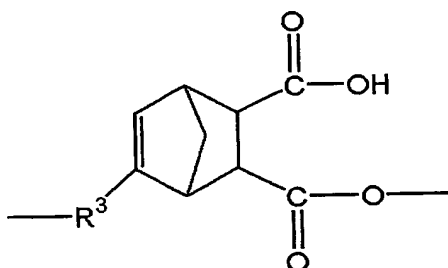
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 4 2】



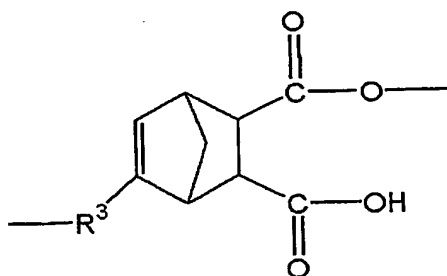
で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 4 3】



で表されるハーフエステル基、一般式：

## 【化 4 4】



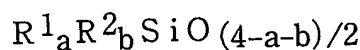
で表されるハーフエステル基が例示される。上式中の  $R^3$  は二価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の  $R^4$  は水素原子またはアルキ

ル基であり、R<sup>4</sup>のアルキル基としては、前記と同様の基が例示される。

### 【0012】

次に、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法について詳細に説明する。

本発明の製造方法では、(A)オルガノポリシロキサン中の無水カルボン酸基と (B)多糖類中の水酸基とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させるが、この(A)成分は、分子中に無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンであれば限定されず、具体的には、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。上式中、R<sup>1</sup>は無水カルボン酸残基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中のR<sup>2</sup>は水素原子または一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>の一価炭化水素基としては、前記と同様の基が例示される。なお、上式中のR<sup>2</sup>は水素原子または一価炭化水素基であるが、R<sup>2</sup>が全て水素原子になることはない。また、上式中のa、bはそれぞれ、0 < a ≤ 1、0 < b ≤ 3であり、かつ0 < a + b < 4を満たす数である。上式中、a + bは、好ましくは0.5 < a + b < 3を満たす数であり、特に好ましくは0.8 < a + b < 2.5を満たす数である。

### 【0013】

このような(A)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が例示され、好ましくは、直鎖状である。このような(A)成分としては、前記と同様のオルガノポリシロキサンが例示される。

### 【0014】

このような(A)成分を調製する方法は限定されず、具体的には、次のような方法が例示される。

- ①ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとノルボルネンジカルボン酸無水物を付加反応する方法（米国特許第438196号明細書参照）
- ②1,3-ビス(ジメチルフェニル)ジシロキサン誘導体を酸化する方法（特開昭63-270690号公報および特開昭63-316790号公報参照）
- ③シクロペンタジエニル基含有オルガノポリシロキサンと無水マレイン酸をディ

ールズ・アルダー反応する方法 (Chemical Abstracts, 7  
2, 32777 (1970) 参照)

④白金触媒存在下でケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンに 1, 4-ジクロロブチンを付加反応し、この付加反応物を亜鉛により 2-シリル置換-1, 3-ブタジエンに還元し、次いで無水マレイン酸とディールズ・アルダー反応する方法（ヨーロッパ特許第 1 7 6 0 8 5 号公報参照）

⑤白金触媒存在下でケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンにアルキニルアルコールを付加反応し、この付加反応物を無水マレイン酸と加熱し、脱水反応によりジエンを生成させ、次いでディールズ・アルダー反応する方法（特開平3-109428号公報参照）

⑥ 2-ハロゲン化マグネシウム-1,3-ブタジエンとハロシリル基含有オルガノポリシロキサンを反応させてブタジエニル基含有オルガノポリシロキサンとし、次いで無水マレイン酸とディールズ・アルダー反応する方法（特開平4-211091号公報参照）

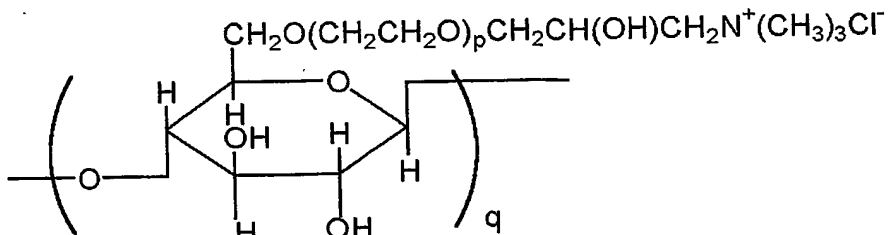
⑦シクロペンタジエニルアルキル基含有ジシロキサンと無水マレイン酸とディールズ・アルダー反応する方法（特開平４－８９４９２号公報参照）

⑧ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとアルケニル基含有コハク酸無水物を付加反応する方法（特開平5-331291号公報参照）

**【 0 0 1 5 】**

また、(B)成分は分子中に水酸基を有する多糖類であれば限定されず、具体的には、前記と同様の多糖類が例示され、好ましくは、一般式：

【化 4 5】



で表されるカチオン化セルロースである。上式中の  $p$ 、 $q$  はそれぞれ、 $0 \leq p \leq 2000$ 、 $5 \leq q \leq 3000$  を満たす数である。

**【0 0 1 6】**

一般に、(A)成分と(B)成分の相溶性は低いので、これらの相溶性を上げ、反応性を向上させるために、本発明の製造方法では、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させる。この(C)成分として具体的には、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミドが例示される。また、(A)成分および(B)成分と実質的に反応しない他の非プロトン性有機溶媒を(C)成分と共に併用してもよい。この非プロトン性有機溶媒として具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類が例示される。

#### 【0017】

また、本発明の製造方法において、その反応温度は限定されず、室温でもエステル化反応は進行するが、加熱することが好ましい。加熱する場合には、その反応温度は50～150℃の範囲内であることが好ましく、特に、60～110℃の範囲内であることが好ましい。なお、(B)成分中には水分が多く含まれている場合があり、これが(A)成分中の無水カルボン酸基と反応し、(B)成分中の水酸基との反応性が低下する恐れがあるので、本発明の製造方法では、予め(B)成分に含まれる水分をできるだけ除去しておくことが望ましい。

#### 【0018】

本発明の製造方法では、(A)成分と(B)成分をエステル化反応した後、未反応の(B)成分と反応生成物に対しては貧溶媒であるが、未反応の(A)成分に対しては良溶媒となる有機溶媒を投入して、反応生成物を沈殿させ、未反応の(A)成分を溶媒洗浄後、濾別する等の方法で除去し、加熱減圧乾燥することにより目的の反応生成物であるオルガノポリシロキサン変性多糖類を分離することができる。

#### 【0019】

本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、製紙、塗料、陶磁器、建材、土木、農業、蓄水産、繊維、食品、医薬、香粧品、その他の分野で、粘着剤、分散剤、保護コロイド剤、展着剤、増粘剤、造粒剤、保水剤、フィルム形成剤、機能成分の担体などとして広範な用途に利用可能である。

【0020】

## 【実施例】

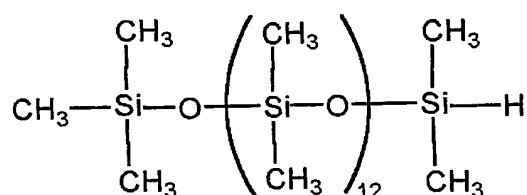
本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。

【0021】

## [参考例1]

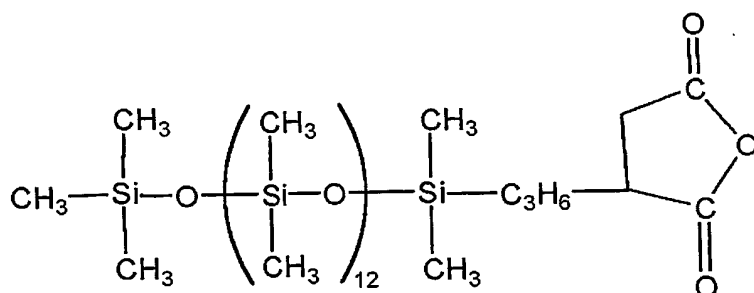
窒素雰囲気下、式：

【化46】



で表されるジメチルポリシロキサン25グラム（ケイ素原子結合水素原子＝24.1ミリモル）に、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して5ppmになる量）を投入し、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物3.38グラム（24.1ミリモル）を滴下した。滴下終了後、80～100℃で5時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去して、27.2グラムのポリマーを得た。このポリマーは核磁気共鳴分析（以下、NMR）および赤外線分光分析（以下、IR）の結果、式：

【化47】



で表されるジメチルポリシロキサンであることが判明した。

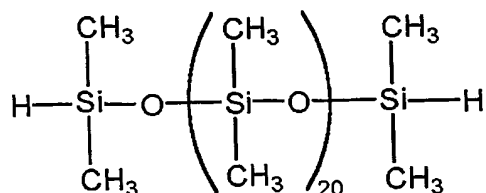
【0022】

## [参考例2]

窒素雰囲気下、式：

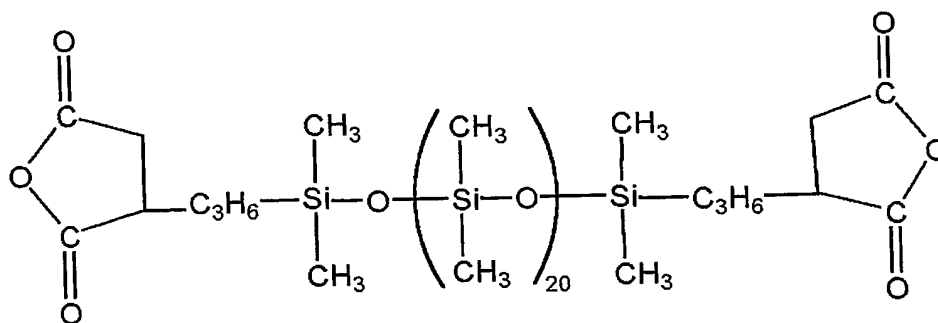


## 【化 4 8】



で表されるジメチルポリシロキサン 25 グラム（ケイ素原子結合水素原子 = 30 . 5 ミリモル）に、白金と 1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して 5 ppm になる量）を投入し、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物 3.38 グラム（30.5 ミリモル）を滴下した。滴下終了後、80～100℃で 5 時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去して、27.2 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、式：

## 【化 4 9】



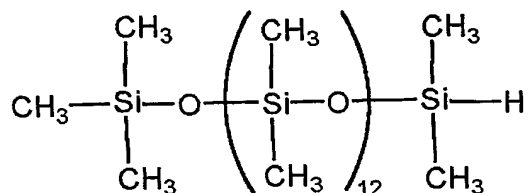
で表されるジメチルポリシロキサンであることが判明した。

## 【0023】

## [参考例 3]

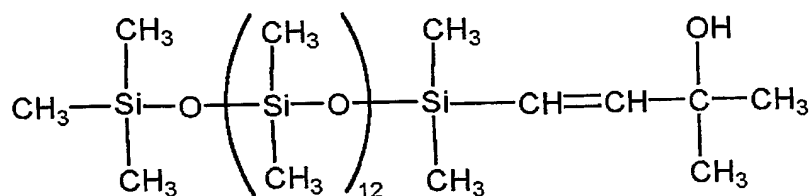
窒素雰囲気下、2-メチル-3-ブチン-2-オール 2.23 グラム（26.5 ミリモル）に白金と 1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して 5 ppm になる量）を投入し、100℃に加熱し、式：

## 【化50】



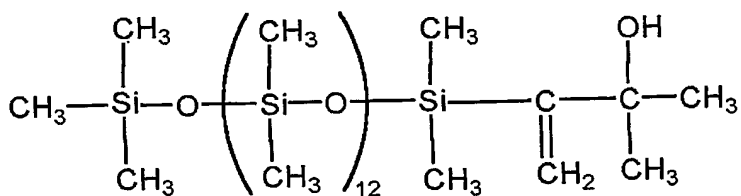
で表されるジメチルポリシロキサン 25 グラム（ケイ素原子結合水素原子 = 24 . 1 ミリモル）を滴下した。滴下終了後、110℃で1.5時間攪拌した後、IR により分析したところ、ケイ素原子結合水素原子の吸収は消失していた。次いで、減圧下、加熱により過剰の 2-メチル-3-ブチン-2-オール等の低沸点物を留去して、26.1 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、式：

## 【化51】



で表されるジメチルポリシロキサンと式：

## 【化52】



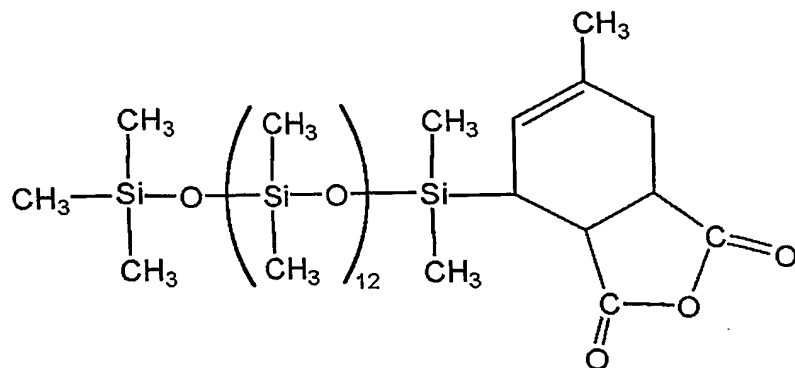
で表されるジメチルポリシロキサンとのモル比 7 : 3 からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

## 【0024】

次に、このジメチルポリシロキサン混合物 20 グラム、無水マレイン酸 1.8 グラム（19.0 ミリモル）、硫酸 0.55 ミリグラム、およびトルエン 20 ミリリットルを投入し、反応で生成した水を共沸脱水しながら 140～150℃で 4 時間反応させた。冷却後、トリエチルアミン 1.1 ミリグラムで中和し、中和

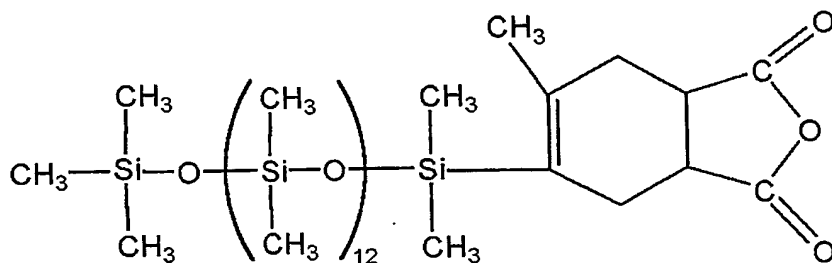
塩と析出した未反応の無水マレイン酸を濾別した。濾液の低沸点物を減圧下、加熱により留去し、20.9グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、式：

## 【化53】



で表されるジメチルポリシロキサンと式：

## 【化54】



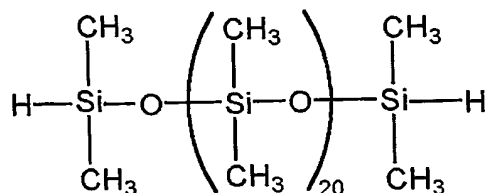
で表されるジメチルポリシロキサンとのモル比7：3からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

## 【0025】

## [参考例4]

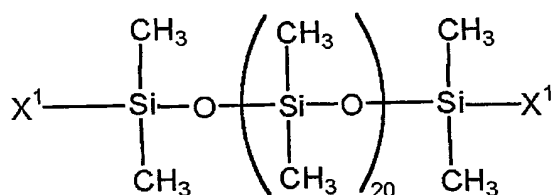
窒素雰囲気下、2-メチル-3-ブチン-2-オール 2グラム（23.8ミリモル）に白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して5ppmになる量）を投入した。100℃に加熱し、式：

## 【化55】



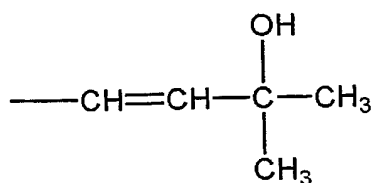
で表されるジメチルポリシロキサン 17.7 グラム（ケイ素原子結合水素原子 = 21.6 ミリモル）を滴下した。滴下終了後、110℃で1.5時間攪拌した後、IRにより分析したところ、ケイ素原子結合水素原子の吸収は消失していた。次いで、減圧下、加熱により過剰の2-メチル-3-ブチン-2-オール等の低沸点物を留去したところ、19.0 グラムのポリマーを得た。このポリマーはNM RおよびIRの結果、式：

## 【化56】



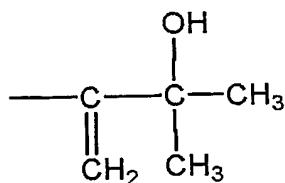
で表され、式中のX<sup>1</sup>が式：

## 【化57】



で表される基と式：

## 【化58】



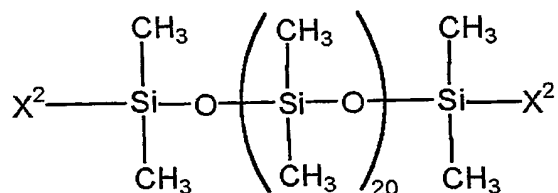
で表される基のモル比7：3からなるジメチルポリシロキサン混合物であること

が判明した。

【0026】

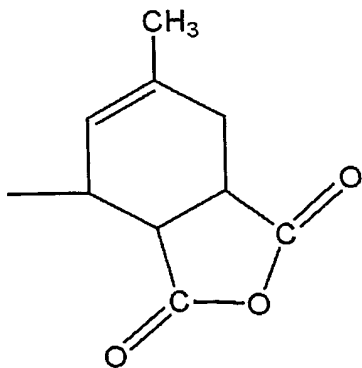
このジメチルポリシロキサン混合物 15 グラム、無水マレイン酸 3.26 グラム (33.2 ミリモル)、硫酸 0.55 ミリグラム、およびキシレン 6.5 ミリリットルを投入し、反応で生成した水を共沸脱水しながら 140～150℃で4時間反応させた。冷却後、トリエチルアミン 1.1 ミリグラムで中和し、中和塩と析出した未反応の無水マレイン酸を濾別した。濾液の低沸点物を減圧下、加熱により留去して、15.2 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、式：

【化59】



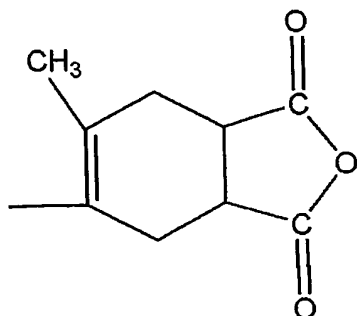
で表され、式中の  $\text{X}^2$  が式：

【化60】



で表される無水カルボン酸残基と式：

## 【化 6 1】



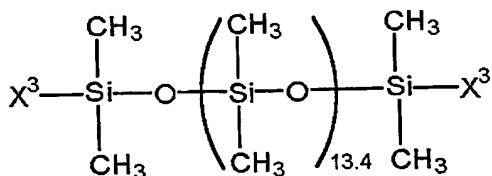
で表される無水カルボン酸残基のモル比 7 : 3 からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

## 【0027】

## [参考例 5]

窒素雰囲気下、オクタメチルシクロテトラシロキサン 14.8 グラム (50 ミリモル)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 1.12 グラム (8.3 ミリモル)、ヘキサメチルジシロキサン 1.35 グラム (8.3 ミリモル)、および触媒として 2 重量% の活性白土を投入し、40℃ で 2 時間加熱攪拌した後、さらに 65℃ で 2 時間加熱攪拌し、平衡化反応をおこなった。次いで、室温まで冷却した後、活性白土を濾別し、16.5 グラムのポリマーを得た。このポリマーは、平均式：

## 【化 6 2】



で表され、式中の  $X^3$  が水素原子とメチル基からなるジメチルポリシロキサン混合物 (ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.087 重量%) であることが判明した。

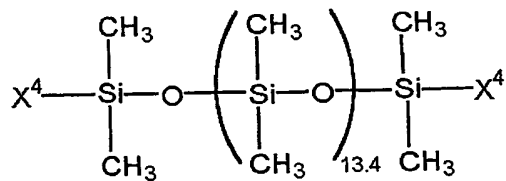
## 【0028】

## [参考例 6]

参考例 5 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 22.9 グラム (ケイ素原子結合水素原子 = 20 ミリモル) に、白金と 1,3-ジビニルテトラメチルジシ

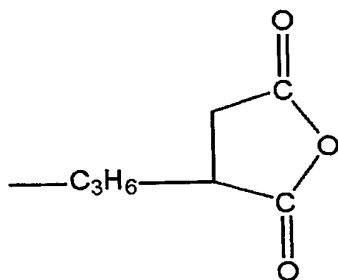
ロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して 5 ppm になる量）を投入し、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物 2.80 グラム（20 ミリモル）を滴下した。滴下終了後、80～100℃で 5 時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱することにより留去し、24.2 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、平均式：

## 【化 6 3】



で表され、式中の  $\text{X}^4$  がメチル基と式：

## 【化 6 4】



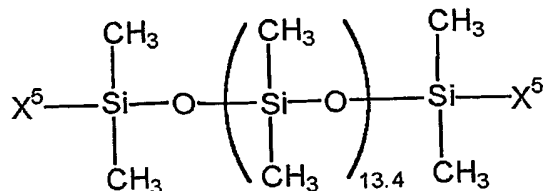
で表される無水カルボン酸残基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

## 【0029】

## [参考例 7]

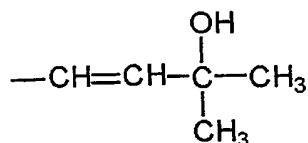
窒素雰囲気下、2-メチル-3-ブチン-2-オール 1.85 グラム（22 ミリモル）に白金と 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して 5 ppm になる量）を投入した。100℃に加熱し、参考例 5 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 22.9 グラム（ケイ素原子結合水素原子 = 20 ミリモル）を滴下した。滴下終了後、110℃で 5 時間攪拌した後、IR により分析したところ、ケイ素原子結合水素原子の吸収は消失していた。次いで、減圧下、加熱により過剰の 2-メチル-3-ブチン-2-オール等の低沸点物を留去して、23.1 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、平均式：

## 【化 6 5】



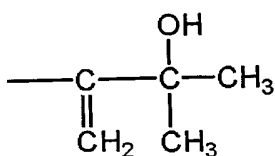
で表され、式中の  $\text{X}^5$  がメチル基と式：

## 【化 6 6】



で表される基と式：

## 【化 6 7】

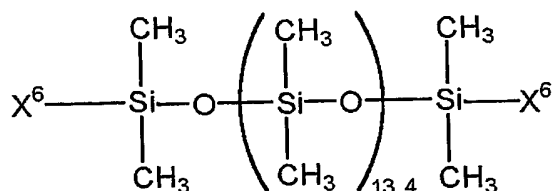


で表される基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

## 【0030】

このジメチルポリシロキサン混合物 22 グラム、無水マレイン酸 1.86 グラム（19 ミリモル）、硫酸 0.55 ミリグラム、およびキシレン 6.5 ミリリットルを投入し、反応で生成した水を共沸脱水しながら 140～150℃ で 4 時間反応させた。冷却後、トリエチルアミン 1.1 ミリグラムで中和し、中和塩と析出した未反応の無水マレイン酸を濾別した。濾液の低沸点物を減圧下、加熱により留去し、15.2 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、平均式：

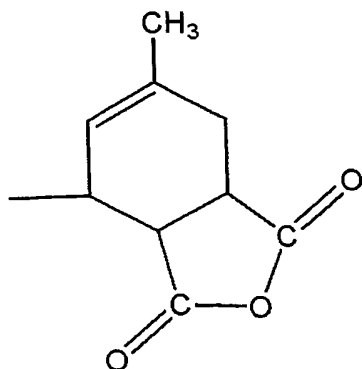
## 【化 6 8】





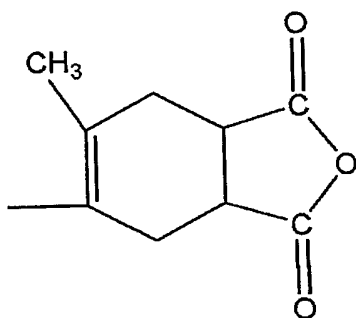
で表され、式中のX<sup>6</sup>がメチル基と式:

【化69】



で表される無水カルボン酸残基と式:

【化70】



で表される無水カルボン酸残基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

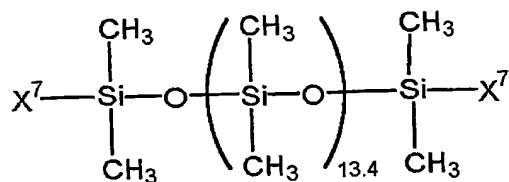
【0031】

[参考例8]

参考例5で調製したジメチルポリシロキサン混合物11.4グラム(ケイ素原子結合水素原子=10ミリモル)に、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属が原料の合計重量に対して50ppmとなる量)およびトルエン(原料の合計重量に対して5重量%となる量)を投入した。100℃に加熱し、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物1.72グラム(10.5ミリモル)を滴下した。滴下終了後、130~150℃で7時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去し、未反応の5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物を濾別して、12.4グラムのポリマーを得た。このポ

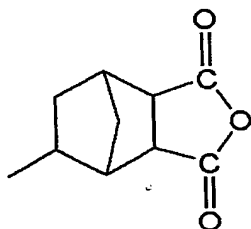
リマーはNMRおよびIRの結果、平均式：

【化71】



で表され、式中のX<sup>7</sup>がメチル基と式：

【化72】



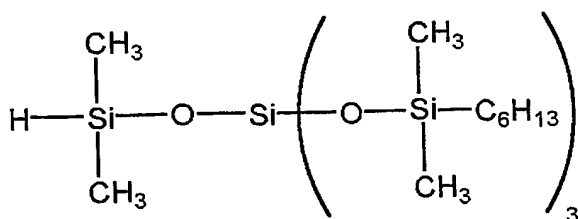
で表される無水カルボン酸残基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

【0032】

[参考例9]

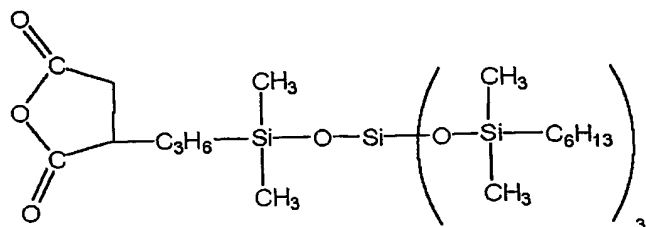
窒素雰囲気下、式：

【化73】



で表されるオルガノポリシロキサン19グラム（ケイ素原子結合水素原子=32.7ミリモル）に、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が原料の合計重量に対して5ppmになる量）を投入した。次に、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物4.6グラム（32.7ミリモル）を滴下した。滴下終了後、80～100℃で5時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去して、12.8グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、式：

## 【化74】



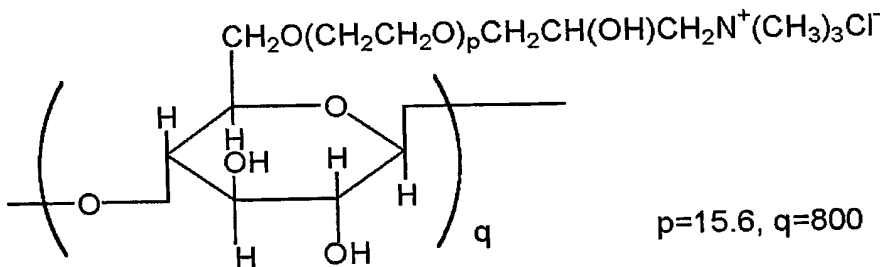
で表されるオルガノポリシロキサンであることが判明した。

## 【0033】

## [実施例1]

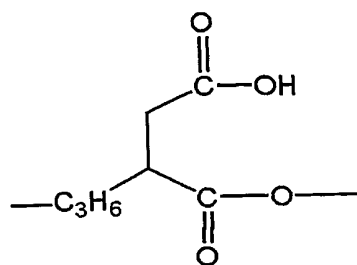
参考例1で調製したジメチルポリシロキサン0.05グラム（無水カルボン酸残基=0.043ミリモル）、予め乾燥した式：

## 【化75】



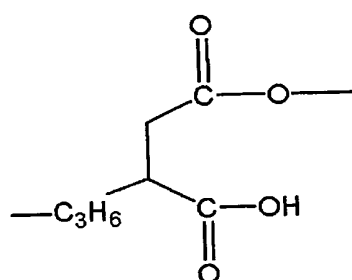
で表されるカチオン化セルロース1.0グラム、およびN,N-ジメチルアセトアミド10グラムを混合し、40℃で3時間加熱攪拌を行なった。これを冷却した後、イソプロピルアルコール20ミリリットルを加え濾過した。濾さいをイソプロピルアルコールで十分に洗浄し、さらに真空オーブンにて乾燥することにより白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例1で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す1790 cm<sup>-1</sup>および1870 cm<sup>-1</sup>付近のピークは消失し、1730 cm<sup>-1</sup>および1620 cm<sup>-1</sup>付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

## 【化 7 6】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化 7 7】



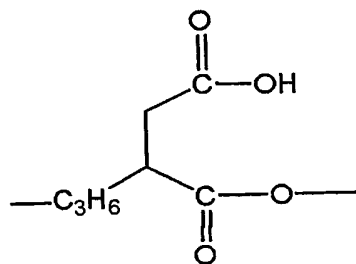
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルローズに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズであることを確認した。また、蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズ中のジメチルポリシロキサンの含有量は2.71重量%であり、1グルコース単位あたりに導入されたジメチルポリシロキサンの数を置換度と定義した場合の置換度は $2.0 \times 10^{-2}$ であった。

## 【0034】

## 〔実施例 2〕

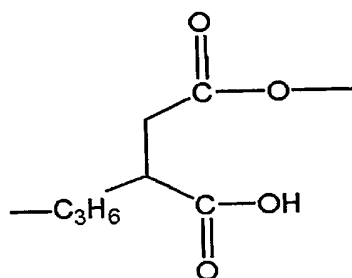
実施例 1 において、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例 2 で調製したジメチルポリシロキサン 0.05 グラム（無水カルボン酸基＝0.053 ミリモル）を用いた以外は実施例 1 と同様にして白色粉末 0.99 グラムを得た。この白色粉末を IR により分析したところ、参考例 2 で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す  $1790 \text{ cm}^{-1}$  および  $1870 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは消失し、 $1730 \text{ cm}^{-1}$  および  $1620 \text{ cm}^{-1}$  付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

## 【化78】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化79】



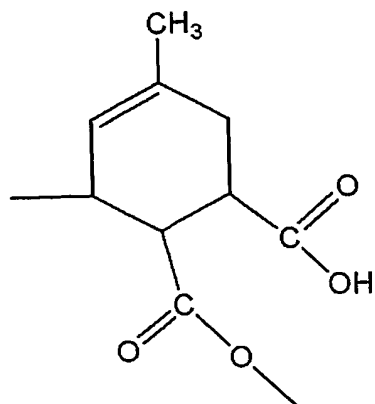
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は6.14重量%、置換度は $2.9 \times 10^{-2}$ であった。

## 【0035】

## [実施例3]

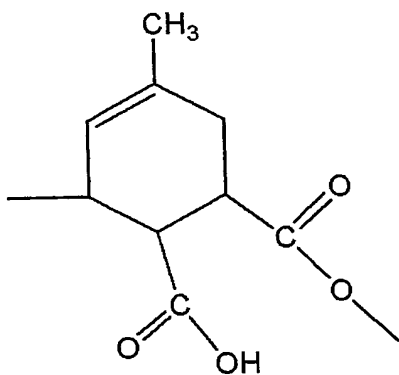
実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例3で調製したジメチルポリシロキサン混合物0.05グラム（無水カルボン酸残基＝0.041ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例3で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す $1790\text{ cm}^{-1}$ および $1870\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$ および $1620\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

【化 80】



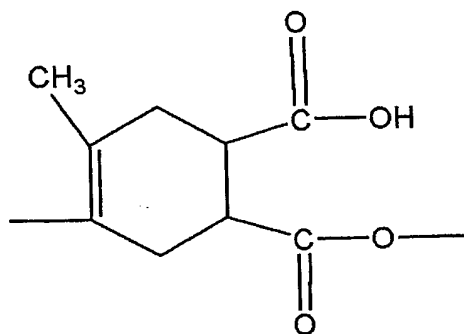
で表されるハーフエステル基および／または式：

【化 81】



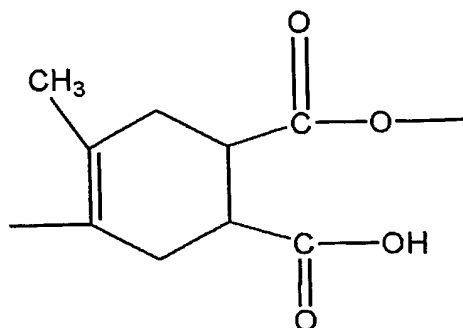
で表されるハーフエステル基、ならびに、式：

【化 82】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化 8 3】



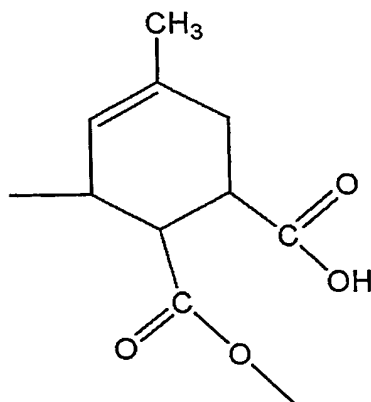
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.69重量%、置換度は $4.4 \times 10^{-3}$ であった。

## 【0036】

## [実施例 4]

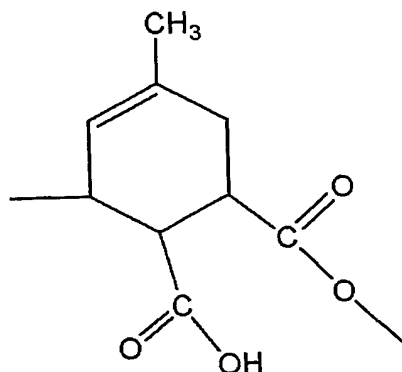
実施例 1 において、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例 4 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 0.05 グラム（無水カルボン酸残基 = 0.051 ミリモル）を用いた以外は実施例 1 と同様にして白色粉末 0.99 グラムを得た。この白色粉末を IR により分析したところ、参考例 4 で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す  $1790 \text{ cm}^{-1}$  および  $1870 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは消失し、 $1730 \text{ cm}^{-1}$  および  $1620 \text{ cm}^{-1}$  付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

## 【化 8 4】



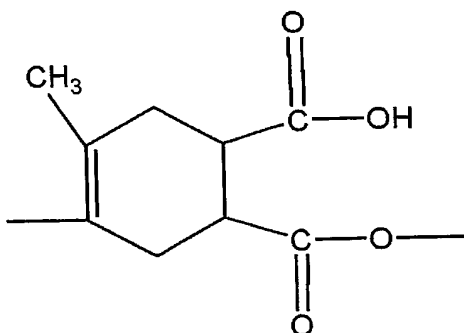
で表されるハーフエステル基および／または式：

【化 8 5】



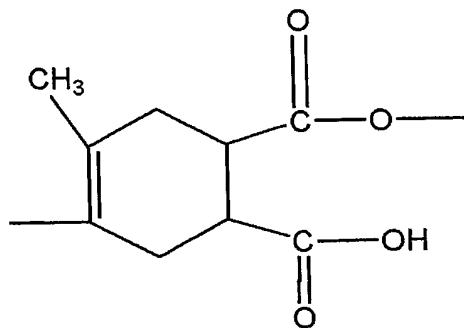
で表されるハーフエステル基、ならびに、式：

【化 8 6】



で表されるハーフエステル基および／または式：

【化 8 7】



で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は2.88重量%、置換度は $1.2 \times 10^{-2}$ であった。

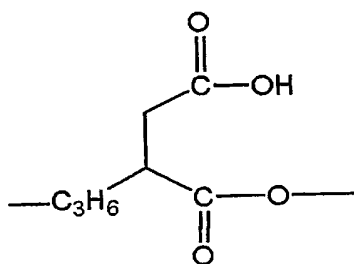


## 【0037】

## [実施例 5]

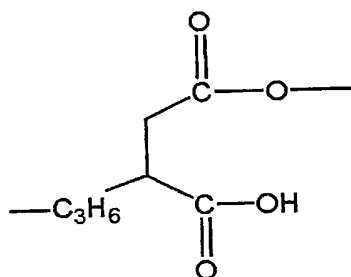
実施例 1 において、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサンに代わり参考例 6 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 0.05 グラム（無水カルボン酸残基 = 0.039 ミリモル）を用いた以外は実施例 1 と同様にして白色粉末 0.99 グラムを得た。この白色粉末を IR により分析したところ、参考例 6 で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す  $1790\text{ cm}^{-1}$  および  $1870\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$  および  $1620\text{ cm}^{-1}$  付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

## 【化 88】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化 89】



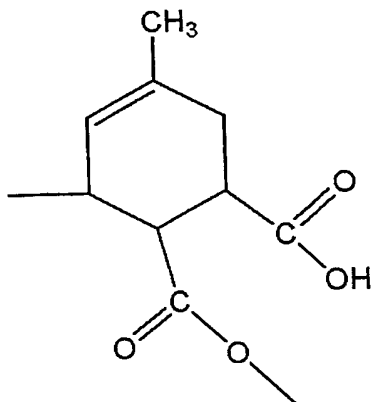
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光 X 線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は 1.55 重量%、置換度は  $1.0 \times 10^{-2}$  であった。

## 【0038】

## [実施例 6]

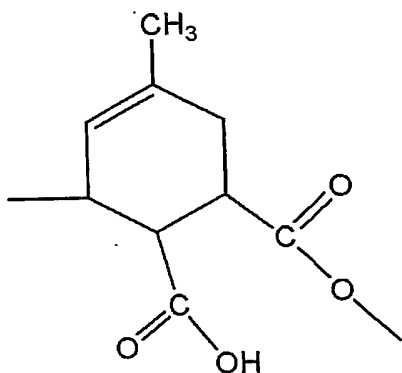
実施例 1 において、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサンに代わり参考例 7 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 0.05 グラム（無水カルボン酸残基 = 0.039 ミリモル）を用いた以外は実施例 1 と同様にして白色粉末 0.99 グラムを得た。この白色粉末を IR により分析したところ、参考例 7 で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す  $1790\text{ cm}^{-1}$  および  $1870\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$  および  $1620\text{ cm}^{-1}$  付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

【化 90】



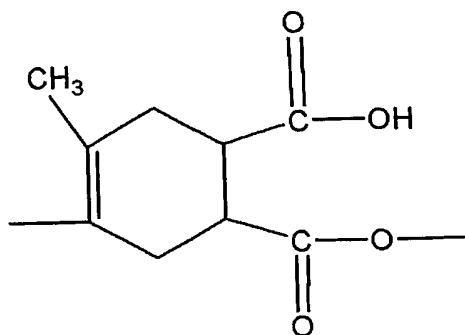
で表されるハーフエステル基および／または式：

【化 91】



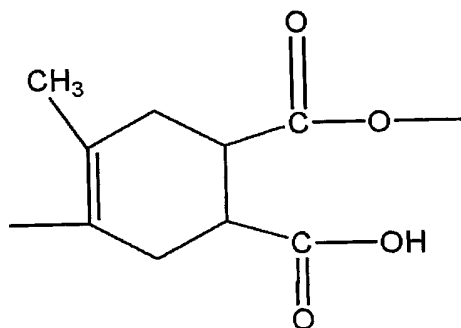
で表されるハーフエステル基、ならびに、式：

## 【化 9 2】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化 9 3】



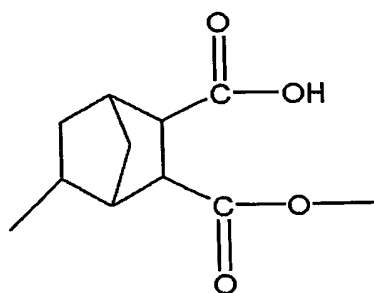
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.67重量%、置換度は $4.7 \times 10^{-3}$ であった。

## 【0039】

## [実施例 7]

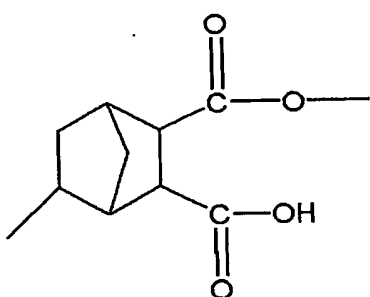
実施例 1 において、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例 8 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 0.05 グラム（無水カルボン酸残基 = 0.039 ミリモル）を用いた以外は実施例 1 と同様にして白色粉末 0.99 グラムを得た。この白色粉末を IR により分析したところ、参考例 8 で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す  $1790 \text{ cm}^{-1}$  および  $1870 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは消失し、 $1730 \text{ cm}^{-1}$  および  $1620 \text{ cm}^{-1}$  付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

## 【化94】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化95】



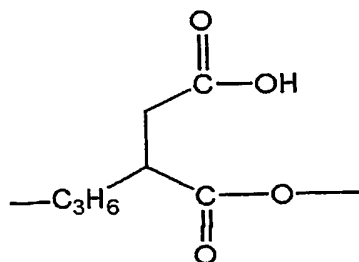
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルローズに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズ中のジメチルポリシロキサンの含有量は1.14重量%、置換度は $7.3 \times 10^{-3}$ であった。

## 【0040】

## 【実施例8】

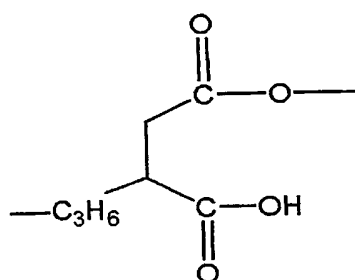
実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例9で調製したオルガノポリシロキサン0.05グラム（無水カルボン酸残基＝0.069ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例9で調製したオルガノポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す $1790\text{ cm}^{-1}$ および $1870\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$ および $1620\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たなピークが生成していることから、オルガノポリシロキサンが式：

## 【化 9 6】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化 9 7】



で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているオルガノポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このオルガノポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のオルガノポリシロキサンの含有量は0.7重量%、置換度は $1.5 \times 10^{-2}$ であった。

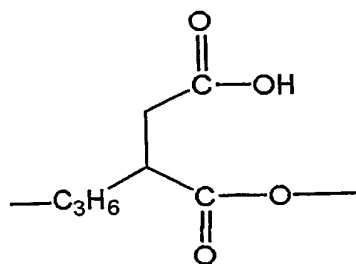
## 【0041】

## 〔実施例 9〕

参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサン 0.1 グラム（無水カルボン酸残基 = 0.085 ミリモル）、ヒドロキシエチルセルロース（2 重量%の水溶液を調製した際に、20℃での溶解粘度が200～300 mPa・sである。）1.0 グラム、およびN,N-ジメチルアセトアミド10グラムを混合し、40℃で3時間加熱攪拌を行なった。これを冷却した後、イソプロピルアルコール20ミリリットルを加え濾過した。濾さいをイソプロピルアルコールで十分に洗浄し、さらに真空オーブンにて乾燥することにより淡褐色薄片状物0.98グラムを得た。この淡褐色薄片状物をIRにより分析したところ、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す $1790\text{ cm}^{-1}$ および $1870\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$ および $1620\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たなピ

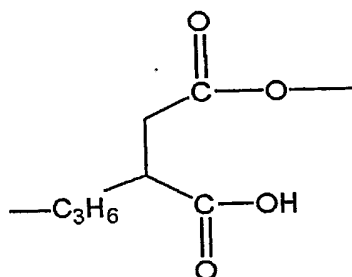
ークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

【化 9 8】



で表されるハーフエステル基および／または式：

【化 9 9】



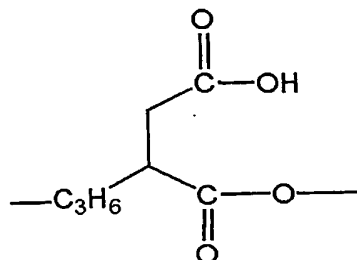
で表されるハーフエステル基を介してヒドロキシエチルセルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシエチルセルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシエチルセルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は1.47重量%、置換度は $2.2 \times 10^{-3}$ であった。

【0042】

[実施例 10]

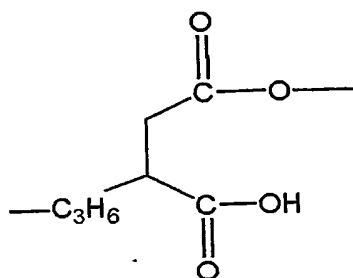
実施例 9 において、ヒドロキシエチルセルロースの代わりにヒドロキシプロピルセルロース（2重量%の水溶液を調製した際に、20℃での溶解粘度が150～400mPa・sである。）1.0グラムを用いた以外は実施例 9 と同様にして淡褐色薄片状物0.99グラムを得た。この淡褐色薄片状物をIRにより分析したところ、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す $1790\text{ cm}^{-1}$ および $1870\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$ および $1620\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

## 【化100】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化101】



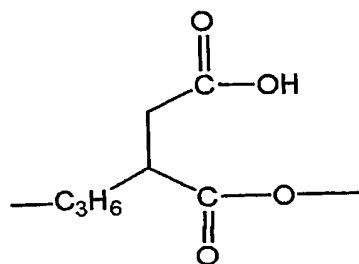
で表されるハーフエステル基を介してヒドロキシプロピルセルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシプロピルセルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシプロピルセルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は1.62重量%、置換度は $2.6 \times 10^{-3}$ であった。

## 【0043】

## 【実施例11】

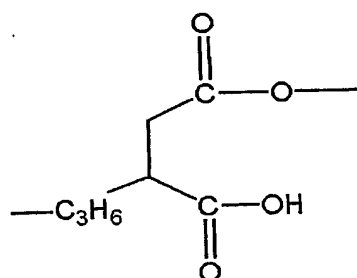
実施例9において、ヒドロキシエチルセルロースの代わりにキトサン（0.5重量%の酢酸と0.5重量%のキトサンとの水溶液を調製した際に、20℃の溶解粘度が5～20mPa・sである。また、脱アセチル化度が80.0モル/モル%以上である。）1.0グラムを用いた以外は実施例9と同様にして微黄色粉末0.98グラムを得た。この微黄色粉末をIRにより分析したところ、参考例1で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す $1790\text{ cm}^{-1}$ および $1870\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$ および $1620\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

## 【化102】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化103】



で表されるハーフエステル基を介してキトサンに結合しているジメチルポリシロキサン変性キトサンであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性キトサン中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.85重量%、置換度は $9.1 \times 10^{-4}$ であった。

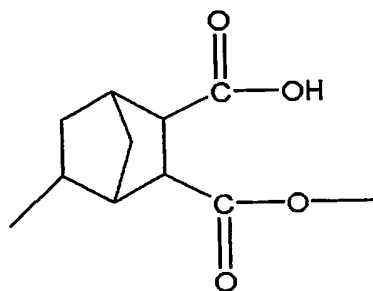
## 【0044】

## [実施例12]

実施例7において、カチオン化セルロースの代わりにカチオン化グアガム（1重量%の水溶液を調製した際に、20℃での溶解粘度が3500 mPa・sである。）1.0グラムを用いた以外は実施例7と同様にして淡黄色粉末0.99グラムを得た。この淡黄色粉末をIRにより分析したところ、参考例8で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す $1790\text{ cm}^{-1}$ および $1870\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$ および $1620\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：

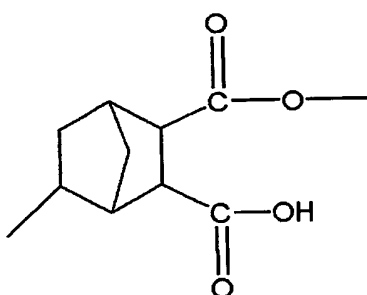


## 【化104】



で表されるハーフエステル基および／または式：

## 【化105】



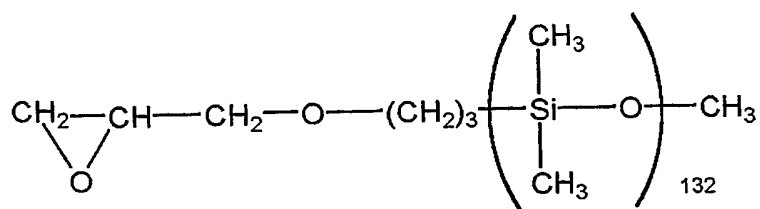
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化グアガムに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化グアガムであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化グアガム中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.94重量%、置換度は $1.2 \times 10^{-3}$ であった。

## 【0045】

## [比較例1]

カチオン化セルロース（ヒドロキシエチルセルロースにグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させたもの）20グラムを水20グラム、水酸化ナトリウム0.3グラム、式：

## 【化106】



で表されるオルガノポリシロキサン8グラム、およびイソプロピルアルコール80グラムを含有する溶液中に分散させた。この溶液を50℃に加温して5時間攪

拌して分散液を調製し、次いで、これを室温に冷却してから濾過して固形分を回収し、水180グラムに膨潤・溶解後、中和した。この液にイソプロピルアルコール500ミリリットルを加えて生成物を析出させ、さらにこれをイソプロピルアルコールで洗浄した後、乾燥することにより白色粉末を得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、ジメチルポリシロキサンがエーテル結合によりカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースの平均分子量は約15万であり、ジメチルポリシロキサンの含有率は2.1重量%、置換度は $6.8 \times 10^{-4}$ であった。

#### 【0046】

##### 【発明の効果】

本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合している新規な多糖類であり、また、本発明の製造方法は、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサン等の毒性のある化合物を使用しなくても、多糖類中に高い導入率でオルガノポリシロキサンを導入することができるという特徴がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合している新規な多糖類、および多糖類中に高い導入率でオルガノポリシロキサンを導入することができるオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とのエステル化反応による、該オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して該多糖類に結合していることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類、上記(A)成分と上記(B)成分とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-079260
受付番号	50300465056
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 3月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-079260

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日

1996年10月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社